

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065712

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl.

G23C 14/02

G23C 14/20

(21)Application number : 04-225939

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.08.1992

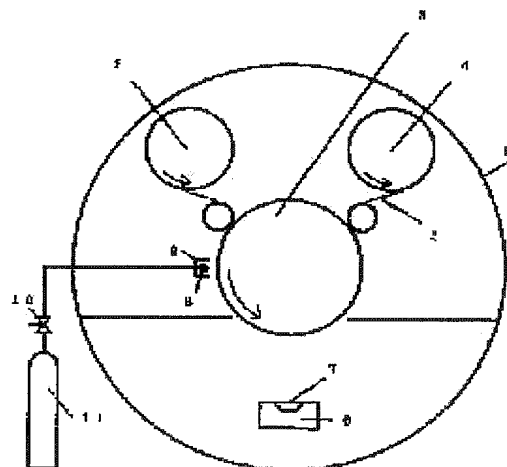
(72)Inventor : TANAKA YOSHIO  
OSHIMA KATSUNORI  
NAGAI ITSUO

## (54) PRODUCTION OF METAL VAPOR DEPOSITION FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a metal vapor deposition film excellent in gas barrier property by pretreating a plastic film with CO<sub>2</sub> low temp. plasma atmosphere when a metal vapor deposition film is to be formed on the surface of the plastic film.

**CONSTITUTION:** A plastic film 5 such as polyethylene having 3-200 $\mu$ m thickness is unwound from an unwinding roll 2 in a vacuum chamber 1, wound on a drum 3, and heated at 30-60° C, while metal 7 such as Al, Zn, Mg, and Sn in a crucible 6 is vaporized to form a metal vapor deposition film on the surface of the film 5. In this process, the surface of the film 5 before vapor deposition of metal is subjected to low temp. plasma treatment in a electrode cover 9 to which CO<sub>2</sub> gas is supplied from a cylinder 11 of CO<sub>2</sub>. The plasma is generated in  $\leq 6 \times 10^{-1}$ Pa pressure CO<sub>2</sub> atmosphere with an energy  $E \geq 20$ W.min., (expressed by power (W)  $\times$  time (min) per unit area (m<sup>2</sup>)) supplied from a magnetron electrode 8. Then the produced metal vapor deposition film having excellent gas barrier property against oxygen or the like is wound up on a winding roller 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3331631

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

26.07.2006

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65712

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/02

14/20

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-225939

(22)出願日 平成4年(1992)8月25日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 田中 善雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 大島 桂典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 永井 逸夫

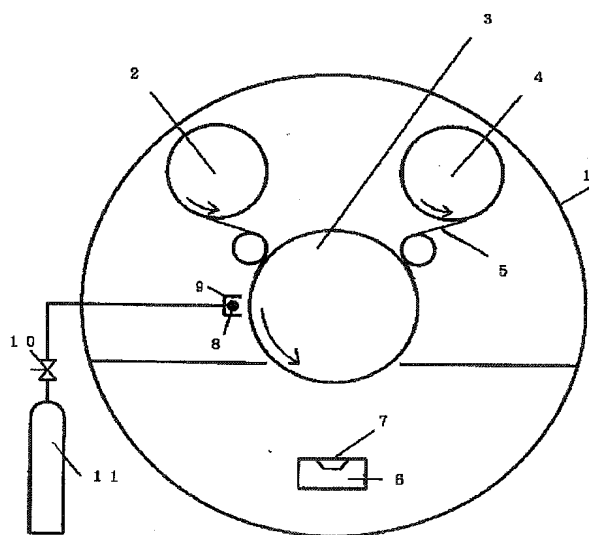
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 金属蒸着フィルムの製造方法

(57)【要約】

【目的】酸素透過率、および水蒸気透過率の優れた金属蒸着フィルムを安定して、かつ廉価に製造できる。

【構成】プラスチックフィルムからなる基体の表面を、マグネトロン電極を使用し、 $6 \times 10^{-1}$ パスカル以下の圧力で炭酸ガスの低温プラズマ雰囲気中で前処理し、該処理面に連続して金属蒸着膜を設けたことを特徴とする金属蒸着フィルム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムからなる基体の表面を、マグネトロン電極を使用し、 $6 \times 10^{-1}$  パスカ以下

の圧力で炭酸ガスの低温プラズマ雰囲気中で前処理し、該処理面に連続して金属蒸着膜を設けることを特徴とする金属蒸着フィルムの製造方法。

【請求項2】 低温プラズマ処理の処理強度がE値で $20 \text{ W} \cdot \text{分} / \text{m}^2$  以上である請求項1記載の金属蒸着フィルムの製造方法。

【請求項3】 金属蒸着膜を形成する際の基体冷却ドラ

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属蒸着フィルムの製造方法に関する。更に詳しくは、酸素などの気体の遮断性に優れ、特に、食品包装等に適した金属蒸着フィルムの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで、アルミニウム等の金属あるいは、金属化合物のプラスチックフィルムへの真空蒸着は金銀糸、コンデンサ、食品などに幅広く用いられてきた。しかし、一般にこれらの蒸着膜は単に基体であるプラスチックフィルムなどにそのまま真空蒸着されるため、基体との接着力が弱いなどの問題があり、種々改良方法が検討されている。

【0003】例えば、プラスチックフィルムを低温プラズマ雰囲気中で処理した後、金属を蒸着する蒸着フィルムの製造方法として、特公昭52-25868、特開昭63-242534、特開昭63-270455、特開平3-247750などの提案がある。

【0004】しかしながら、かかる従来の、低温プラズマ雰囲気中で処理した後、金属を蒸着した蒸着フィルムの主たる目的は、蒸着膜と基体との接着力を高めることにあり、ガスバリア性の向上についてはまったく考慮されていなかった。またこれらの提案には、次のような問題点があった。

【0005】特公昭52-25868、特開昭63-242534に述べられているスパッタリングによる方法や低温プラズマ雰囲気中で処理では、スパッタリングや低温プラズマ処理の圧力と金属蒸着時の圧力に隔たりがあり、同一槽内でスパッタリング、低温プラズマ処理と蒸着を同時に行うことができない。特開昭63-270455のフィルム表面温度をガラス転移温度以下に保つ方法はポリプロピレンフィルム等のようなガラス転移温度が氷点下のものでは実現にコストがかかり、ガスバリア性の改良効果も小さい。また、特開平3-247750に述べられている方法では、放電処理時の圧力が高

く、緻密な金属蒸着膜の形成ができず、十分なガスバリア性が得られない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、食生活が豊かとなり、いろいろな食品や菓子類が市場に登場するに従い、品質の向上や、品質の長期保存性がより一層重視されるようになってきた。特にスナック菓子等の包装においては、内容物の酸化を防止し、できたての品質をより長期間確保するため、これまで以上のガスバリア性が要望されはじめた。

【0007】本発明は、かかる蒸着膜の酸素等のガスバリア性に対する格段の向上を目的として、汎用用途のプラスチックフィルム上に長時間安定して低温プラズマ処理と蒸着ができ、かつ酸素などのガスバリア性に優れた金属蒸着フィルムを製造することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、プラスチックフィルムからなる基体の表面を、マグネトロン電極を使用し、 $6 \times 10^{-1}$  パスカ以下の圧力で炭酸ガスの低温プラズマ雰囲気中で前処理し、該処理面に連続して金属蒸着膜を設けることにより、本発明の目的が達成されることを見出したのである。

【0009】本発明でいうプラスチックフィルムとは、有機重合体を熔融または溶解押出しし、必要に応じて長手方向および幅方向に延伸したものである。有機重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、テトラフルオロエチレン、1塩化3弗化エチレン、弗素化エチレンプロピレン共重合体などがあげられる。

【0010】また、これらの共重合体や、他の有機重合体との共重合体であっても良く、他の有機重合体を含有するものであっても良い。これらの有機重合体に公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていても良い。特に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、中でも長手方向および幅方向に延伸された二軸延伸ポリプロピレンフィルムに最も有効な手段として用いることができる。

【0011】本発明のプラスチックフィルムの厚さは、特に制限を受けないが、包装材料としての適性から3~200  $\mu\text{m}$ の範囲が望ましい。機械的特性や可撓性の点

では、好ましくは、5～100 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは、8～30 $\mu$ mである。

【0012】かかるプラスチックフィルムの少なくとも一方の面に、真空蒸着法により、金属を原料として、金属膜が形成される。原料の金属としては、Al、Zn、Mg、Sn等の金属が好ましいが、Ti、In、Cr、Ni、Cu、Pb、Fe等も使用できる。これらの金属は不純物が少なく、純度が99%以上、望ましくは99.5%以上の粒状、ロッド状、タブレット状、ワイヤ状あるいはルツボの形状に加工したものが好ましい。

【0013】また、金属の真空蒸着に用いられるルツボは、アルミナ製が望ましく、通常アルミニウムなどの金属の蒸着に用いられるカーボン製やマグネシア製のルツボでもよい。

【0014】このアルミナ製ルツボに金属を入れて行う真空蒸着方法における、真空装置内の圧力は、金属膜の光沢、金属膜の緻密性、表面電気抵抗値、ガスバリア性に大きく影響することが、本発明により明らかとなっており、優れたガスバリア性を有する金属蒸着膜を得るためには、 $6 \times 10^{-1}$  パスカル以下の圧力で行う必要がある。好ましくは、 $4 \times 10^{-1}$  パスカル以下の圧力が望ましい。

【0015】かかる圧力で真空蒸着を行うためには、同一真空層内で行う前処理の低温プラズマ処理は、プラズマ放電の安定性、処理強度などの点で放電電極として、プレーナマグネトロン電極、または、同軸円柱型マグネトロン電極を選択することが必要である。

【0016】かかる電極を使用して行う低温プラズマ処理時に導入する炭酸ガスの流量は、蒸着槽の圧力の上昇を極力少なくするため、プラズマ放電を開始する最低の流量にすることが重要である。望ましくは、プラズマ処理を行う領域に図1の9に示したようなカバーを設け、プラズマ処理の領域のみ、蒸着層より圧力を高くすることでより安定したプラズマ放電処理が可能となる。

【0017】低温プラズマ処理の処理強度は、単位面積(1 $m^2$ )当たりの、電力(W)×単位時間(1分)すなわち、E値であらわし、処理強度が大きくなるほど、ガスバリア性は向上する。優れたガスバリア性を得るためには、20W・分/ $m^2$ 以上の処理強度が望ましい。かかる本発明の低温プラズマ処理は、被処理基体であるプラスチックフィルムに金属が蒸着される直前の冷却ドラム上に接する位置において処理するのが基体フィルムの熱負けが少なく、またガスバリア性に及ぼす処理効果が大きく好ましい。

【0018】蒸着金属膜の膜厚としては、ガスバリア性および可撓性などの点で、10～200nmの範囲が好ましい。膜厚が薄いと、ガスバリア性が悪くなり、10nm未満では、ガスバリア性、特に、酸素バリア性が十分でなく、膜厚が厚いと、蒸着時の熱負けの発生や金属膜の可撓性が悪くなり、特に、200nmを越えると折

曲げなどにより、割れや、剥離が生じやすくなる。より好ましくは、20～100nmである。

【0019】通常、プラスチックフィルムは蒸着時にルツボからの輻射熱や、金属蒸気の凝縮熱を受けて熱収縮を起こすため、冷却が行われる。しかしながら、発明者らは、過度の冷却がガスバリア性を損なうことを見出した。すなわち、プラスチックフィルムが熱収縮などの変形を起こすぎりぎりの温度までプラスチックフィルムを加熱しながら、金属膜を形成することでガスバリア性に優れた金属蒸着フィルムが得られることを新たに見出した。従って、金属膜が形成されるプラスチックフィルムを冷却するドラムの温度は、使用されるプラスチックフィルムの熱変形温度によって異なるが、通常-30℃～60℃が好ましく、30℃～60℃の範囲がより好ましい。

【0020】以下、本発明を図面を用いて詳細に説明する。

【0021】本発明の金属蒸着フィルムの製造方法の一例を図1を用いて説明する。

【0022】1の真空容器内に設置された2のフィルム巻出し軸より巻き出された5のプラスチックフィルムは、-30℃～60℃に温度調節された3の加熱・冷却ドラムに沿って、走行しながら4のフィルム巻取り軸に巻き取られる。同時に、6の蒸発器内の7のルツボから金属が蒸発され、走行フィルムに積層される。金属が積層される前部分に8のマグネトロン電極を設け、9の電極カバー内に炭酸ガスを導入しながら低温プラズマ処理を行う。

【0023】

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】本発明の特性値は以下の測定法による。

【0024】(1) OD値

マクベス社製マクベス濃度計TR-927を用いて、透過法で測定した。

【0025】(2) 酸素透過率

ASTM D-3985に準じて、モダンコントロール社製酸素透過率測定装置OX-TRAN100を用いて、20℃、0%RHの条件にて測定した。

【0026】

【実施例】以下実施例について説明する。

【0027】実施例1

包装用タイプの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製“ルミラー”タイプP60、厚さ12 $\mu$ m)を基体として、この上に真空蒸着法により、アルミニウム膜を形成した。

【0028】電子ビーム加熱型真空蒸着機を $2 \times 10^{-3}$  パスカルまで真空排気した後、圧力 $4 \times 10^{-1}$  パスカルまで炭酸ガスを導入し、同軸円柱型マグネトロン電極を使用し、E値200W・分/ $m^2$ の強度で低温プラズマ処理を行い、続いて、アルミニウムの真空蒸着を

行った。真空蒸着はアルミナルツボ（日本カーボンセラム（株）製）に粒状アルミニウム（真空冶金（株）製、純度99.99%）を充填して、アルミニウムを電子ビームで加熱溶融しながら蒸発せしめ、膜厚30nmのアルミニウム膜を形成した。この時のフィルム冷却ドラムの温度は30℃であった。このアルミニウム蒸着フィルムを実施例1とした。

【0029】実施例2、実施例3、実施例4

実施例1の低温プラズマ処理強度を50W・分/m<sup>2</sup>、100W・分/m<sup>2</sup>、300W・分/m<sup>2</sup>としたときのアルミニウム蒸着フィルムをそれぞれ実施例2、実施例3、実施例4とした。

【0030】実施例5

実施例1の包装用タイプの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの代わりに、包装用タイプの二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東レ（株）製“トレファン”タイプY746、厚さ18μm）を基体としたアルミニウム蒸着フィルムを実施例5とした。

【0031】実施例6、実施例7、実施例8

実施例5の低温プラズマ処理強度を50W・分/m<sup>2</sup>、100W・分/m<sup>2</sup>、300W・分/m<sup>2</sup>としたときのアルミニウム蒸着フィルムをそれぞれ実施例6、実施例7、実施例8とした。

【0032】実施例9、実施例10

実施例5のフィルム冷却ドラムの温度を-20℃、50℃としたときのアルミニウム蒸着フィルムをそれぞれ実

施例9、実施例10とした。

【0033】比較例1

実施例1で低温プラズマ処理を行わないアルミニウム蒸着フィルムを比較例1とした。

【0034】比較例2

実施例1の真空槽へ導入する炭酸ガスの代わりに、アルゴンガスを使用して低温プラズマ処理を行ったアルミニウム蒸着フィルムを比較例2とした。

【0035】比較例3

実施例5で低温プラズマ処理を行わないアルミニウム蒸着フィルムを比較例3とした。

【0036】比較例4

実施例5の真空槽へ導入する炭酸ガスの代わりに、アルゴンガスを使用して低温プラズマ処理を行ったアルミニウム蒸着フィルムを比較例4とした。

【0037】比較例5

実施例5の炭酸ガス導入量を増加し、圧力1×10<sup>0</sup>パスカルで低温プラズマ処理を行ったときのアルミニウム蒸着フィルムを比較例5とした。この場合、マグネトロン電極周辺での異常放電が頻繁に発生し、かつアルミニウム蒸着フィルムのガスバリア性も劣ったものであった。

【0038】実施例1～10、比較例1～5の特性を表1に示す。

【0039】

【表1】

表1

	フィルム	導入ガス	圧力 (パスカル) Pa	プラズマ 処理強度 W・分/m <sup>2</sup>	冷却ドラム の温度 ℃	OD 値	酸素透過率 cc/m <sup>2</sup> ・日
実施例1	PET	CO <sub>2</sub>	4×10 <sup>-1</sup>	200	30	2.22	0.45
実施例2	"	"	"	50	30	2.19	0.66
実施例3	"	"	"	100	30	2.23	0.48
実施例4	"	"	"	300	30	2.17	0.35
比較例1	"	なし	2×10 <sup>-3</sup>	処理なし	30	1.90	1.05
比較例2	"	Ar	4×10 <sup>-1</sup>	200	30	1.86	1.02
実施例5	PP	CO <sub>2</sub>	4×10 <sup>-1</sup>	200	30	1.94	7.3
実施例6	"	"	"	50	30	2.04	20.0
実施例7	"	"	"	100	30	2.07	11.0
実施例8	"	"	"	300	30	1.98	7.0
実施例9	"	"	"	200	-20	1.90	27.0
実施例10	"	"	"	200	50	2.02	9.4
比較例3	"	なし	2×10 <sup>-3</sup>	処理なし	30	2.11	49.0
比較例4	"	Ar	4×10 <sup>-1</sup>	200	30	2.13	41.0
比較例5	"	CO <sub>2</sub>	1×10 <sup>0</sup>	200	30	1.96	96.0

PETはポリエチレンテフタレート、PPはポリプロピレン

## 【0040】

【発明の効果】本発明の金属蒸着フィルムの製造方法によれば、ガスバリア性の優れたフィルムを安定して、かつ廉価に製造できる効果があり、本発明で得られる金属蒸着フィルムは、その優れたガスバリア性を活用して、食品、医薬品、電子部品、機械部品などの包装材料として広く用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施するための低温プラズ

マ処理用マグネトロン電極を備えた真空蒸着装置の一例を示した概略図である。

## 【符号の説明】

- 1：真空容器
- 2：フィルム巻出し軸
- 3：加熱・冷却ドラム
- 4：フィルム巻取り軸
- 5：プラスチックフィルム
- 6：蒸発器

(6)

特開平6-65712

9

10

7 : ルツボ  
8 : マグネトロン電極  
9 : 電極カバー

\* 10 : ガス流量制御装置  
11 : 炭酸ガスボンベ

\*

【図1】

